

METHOD FOR THE PRODUCTION OF PROPENE

Publication number: WO02083609

Publication date: 2002-10-24

Inventor: ROEPPER MICHAEL (DE); STEPHAN JUERGEN (DE); SCHINDLER GOETZ-PETER (DE)

Applicant: BASF AG (DE); ROEPPER MICHAEL (DE); STEPHAN JUERGEN (DE); SCHINDLER GOETZ-PETER (DE)

Classification:

- **International:** C07C6/00; C07C6/04; C07C11/06; C07C6/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C11/06; C07C6/04

- **European:**

Application number: WO2002EP03828 20020406

Priority number(s): DE20011018634 20010412; DE20011060726 20011211; DE20011030958 20010627

Also published as:



EP1379489 (A1)



US2004138512 (A1)



EP1379489 (A0)

Cited documents:



EP0936206



EP0832867

[Report a data error here](#)

Abstract of WO02083609

The invention relates to a method for the production of propene from a mixture (M1) essentially consisting of the following: ethylene (component E); hexenes (components H); optionally olefinic hydrocarbons (components K1a) different from ethylene and hexenes and optionally other inert hydrocarbons (components K1b). According to said method, the mixture (M1) is brought into contact with a metathesis catalyst at a temperature of 20 to 350 DEG C, with the proviso that, as regards mixture (M1): the molar proportion of the sum consisting of 2-hexene and 3-hexene in components H is at least 4: 1 to 99: 1; the molar ratio between component E and the sum of components H and K1a is 1: 1 to 100: 1; the ratio between 2-hexenes and 3-hexenes is at least 2: 1 as long as the 3-hexenes contained in the mixture are not simultaneously subjected to isomerization by means of which the proportion of 2-hexenes is correspondingly increased.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083609 A1

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :	C07C 11/06,	6/04	(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP02/03828		(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum:	6. April 2002 (06.04.2002)		
(25) Einreichungssprache:	Deutsch		
(26) Veröffentlichungssprache:	Deutsch		
(30) Angaben zur Priorität:			
101 18 634.7	12. April 2001 (12.04.2001)	DE	
101 30 958.9	27. Juni 2001 (27.06.2001)	DE	
101 60 726.1	11. Dezember 2001 (11.12.2001)	DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim (DE). STEPHAN, Jürgen [DE/DE]; Meerfeldstrasse 55, 68163 Mannheim (DE). SCHINDLER, Götz-Peter [DE/DE]; Schauenburgweg 9, 68219 Mannheim (DE).			Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PROPENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PROPEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of propene from a mixture (M1) essentially consisting of the following: ethylene (component E); hexenes (components H); optionally olefinic hydrocarbons (components K_{1a}) different from ethylene and hexenes and optionally other inert hydrocarbons (components K_{1b}). According to said method, the mixture (M1) is brought into contact with a metathesis catalyst at a temperature of 20 to 350 °C, with the proviso that, as regards mixture (M1): the molar proportion of the sum consisting of 2-hexene and 3-hexene in components H is at least 4: 1 to 99: 1; the molar ratio between component E and the sum of components H and K_{1a} is 1: 1 to 100: 1; the ratio between 2-hexenes and 3-hexenes is at least 2: 1 as long as the 3-hexenes contained in the mixture are not simultaneously subjected to isomerization by means of which the proportion of 2-hexenes is correspondingly increased.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung von Propen aus einer Mischung M1 im wesentlichen bestehend aus, Ethylen (Komponente E) Hexenen (Komponenten H), ggf. von Ethylen und Hexenen verschiedenen olefinischen Kohlenwasserstoffen (Komponenten K_{1a}) ggf. weiteren inerten Kohlenwasserstoffen (Komponenten K_{1b}) indem man die Mischung M1 bei einer Temperatur von 20 bis 350 °C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit folgenden Massgaben bezüglich Mischung M1: der molare Anteil der Summe aus 2- und 3-Hexen an den Komponenten H beträgt mindestens 4: 1 bis 99: 1 das molare Verhältnis Komponente E zur Summe der Komponenten H und K_{1a} beträgt 1: 1 bis 100: 1 das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen beträgt mindestens 2: 1, sofern nicht das im Gemisch enthaltene 3-Hexen gleichzeitig einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 2-Hexen entsprechend erhöht wird.

WO 02/083609 A1

Verfahren zur Herstellung von Propen durch Ethenolyse von Hexen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Propen aus einer Mischung M1 im wesentlichen bestehend aus,

- Ethylen (Komponente E)
- Hexenen (Komponenten H),
- ggf. von Ethylen und Hexenen verschiedenen olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1a)
- ggf. weiteren inerten Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1b)

indem man die Mischung M1 bei einer Temperatur von 20 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit folgenden Maßgaben bezüglich Mischung M1:

- der molare Anteil der Summe aus 2- und 3-Hexen an den Komponenten H beträgt mindestens 4 : 1 bis 99 : 1
- das molare Verhältnis Komponente E zur Summe der Komponenten H und K1a beträgt 1 : 1 bis 100 : 1
- das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen beträgt mindestens 2 : 1, sofern nicht das im Gemisch enthaltene 3-Hexen gleichzeitig einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 2-Hexen entsprechend erhöht wird.

Es ist allgemein bekannt, daß mit Naphtha betriebene Steam-cracker vor allem dazu genutzt werden, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe bereitzustellen, die als Ausgangsprodukte für die Herstellung weiterer höher veredelter organischer Verbindungen dienen können. Besonders wertvolle Ausgangsprodukte sind Ethylen, Propylen, Butene und einen Phenylring enthaltende Kohlenwasserstoffe. Da einerseits das Produktespektrum des Steam-crackers, was die genannten Wertprodukte betrifft, nur in engen Grenzen beeinflußbar ist, andererseits der Bedarf an den einzelnen Wertprodukten z.T. jedoch sehr unterschiedlich ist, besteht ein besonderes Interesse daran, Verfahren bereitzustellen, einzelne dieser Wertprodukte, die lokal oder zeitlich bedingt in geringerem Ausmaß als andere benötigt werden, in einandere umzuwandeln, um so auf den jeweiligen Bedarf an den einzelnen Wertprodukten flexibel regieren zu können.

Ein häufig auftretendes Problem ist es, daß Ethylen und Butene ausreichend zu Verfügung stehen, jedoch Propen besonders gefragt ist.

Verfahren zur Herstellung von Propen durch Metathesereaktionen aus anderen olefinischen Kohlenwasserstoffen sind z.B. aus folgenden Dokumenten bekannt.

5 Aus US 3785957 durch Umsetzung von 1- mit 2-Buten an MoO_3 und CoO auf Al_2O_3 .

Aus EP-A-0304515 durch Umsetzung von 1- mit 2-Buten an $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.

10 Aus DE-A-19813720 durch 2-stufige Metathese 1- mit 2-Buten zu Propen und 2-Penten und anschließende Umsetzung des 2-Pentens mit Ethylen zu Propen und 1-Buten.

15 Die US 3785957 betrifft die Herstellung von Benzin mit hoher Oktanzahl ausgehend von einem Olefine enthaltenden Benzin, Ethylen und Isobutan. Hierbei wird das Olefine enthaltende Benzin mit Ethylen zu einer Mischung enthaltend Propen, Butene und eine aus aus C5- oder höheren Kohlenwasserstoffen bestehenden Bezinfraktion disproportioniert. Diese Mischung wird aufgespalten in

Ethylen, Propen, Butene eine olefinische C5- oder C5- bis C6-Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraktion und einen C6 und höhere oder C7 und höhere Kohlenwasserstoffe enthaltenden Benzinanteil. Die C5- oder C5- bis C6-Kohlenwasserstoffe enthaltende

25 Fraktion wird mit Ethylen in einer zweiten Disproportionierungsreaktion mit in eine Mischung enthaltend Ethylen, Propylen und Butene aufgespalten. Aus den hieraus entfernten Butenen werden durch Alkylierung mit Isobutan ein Alkylierungsprodukt mit hohem Oktananteil hergestellt.

30 Die nicht-vorveröffentlichte DE-A-10013253 betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von olefinischen C4-Kohlenwasserstoffen in Propen und Hexen.

35 Das Problem, aus Hexenen Propen herzustellen, ergibt sich in besonderer Weise dann, wenn man Mischungen, enthaltend 1- und 2-Buten, dazu nutzt, Propen herzustellen. Bei der Kreuzmetathese von 1- mit 2-Buten entsteht zwar das gewünschte Propen, es lässt sich jedoch nicht vermeiden, daß zumindest ein Teil des 1-Butens in

40 einer Selbstmetathesereaktion zu Hexenen reagiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem man ausgehend von Kohlenwasserstofffraktionen mit hohem Anteil von 2- oder 3- Hexen gezielt Propen herstellen kann.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Mischung (M1) besteht im wesentlichen aus,

- Ethylen (Komponente E)
- 5 - Hexenen (Komponenten H),
 - ggf. von Ethylen und Hexenen verschiedenen olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1a)
 - ggf. weiteren inerten Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1b)

10 Unter Hexenen (Komponenten H) sind 1-, 2-, oder 3-Hexen zu verstehen.

Als von Ethylen und Hexenen verschiedene olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1a) kommen vor allem Pentene, Butene,

15 Methylbutene oder Methylpenten ein Betracht.

Als weitere inerte Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1b) kommen vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butane, Isobutane, Neopantan, Isopantan, Methylcyclopropan, in

20 Betracht.

Das molare Verhältnis der Summe aus 2- und 3-Hexen an den Komponenten H beträgt bevorzugt 10 : 1 und besonders bevorzugt 100 : 1.

25

Das molare Verhältnis Komponente E zur Summe der Komponenten H und K1a beträgt bevorzugt 15 : 1 und besonders bevorzugt 20:1.

Das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen kann frei gewählt werden, wenn 30 die Metathesereaktion unter Bedingungen durchgeführt wird, unter denen gleichzeitig eine Isomerisierung von 3-Hexen zu 2-Hexen stattfindet. Sofern dies nicht der Fall ist, beträgt das Verhältnis 2- zu 3-Hexen bevorzugt 2,5 : 1 und besonders bevorzugt 3 : 1.

35

Das molare Verhältnis der Summe Komponenten E, H und K1a zu den Komponenten K1b beträgt bevorzugt 4 : 1 und besonders bevorzugt 10 : 1 und besonders bevorzugt 100:1.

40 Als Metathesekatalysatoren, mit denen man die Mischung M1 für die gewünschte Reaktion in Kontakt bringt, wenn das Mengenverhältnis 2- zu 3-Hexen von mindestens 2 :1 vorliegt, eignen sich Katalysatoren, enthaltend eine Verbindung eines Metalls der Gruppen VIb oder VIIb des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise 45 enthält der Metathesekatalysator ein Oxid eines Metalls der Gruppe VIb oder VIIb des Periodensystems. Insbesondere ist der Metathesekatalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

Re₂O₇, WO₃ und MoO₃. Solche geeigneten Katalysatoren und deren Herstellung sind z.B. beschrieben in DE-A-11013253.

Die Umsetzung kann sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase durchgeführt werden.

In flüssiger Phase wird die Metathese bevorzugt bei 0 bis 110°C und in der Gasphase bei 150 bis 350° durchgeführt.

10 Der Druck beträgt im allgemeinen 10 bis 15 bar, sofern in der Flüssigphase und 1 bis 5 bar sofern in der Gasphase gearbeitet wird.

Üblicherweise sind Reaktionszeiten von 1 bis 5 h ausreichend.

15 Soll die Metathese unter isomerisierenden Bedingungen durchgeführt werden, so stehen 2 Möglichkeiten zur Auswahl:

1. Man arbeitet bei Temperaturen von 110 bis 350°C und Drücken von 1 bis 60 bar, besonders bevorzugt bei etwa 150°C und etwa 5 bar mit Re₂O₇ auf Al₂O₃ als Katalysator.

2. Man setzt Katalysatorpackungen ein, die neben den vorgenannten Metathesekatalysatoren auch hiervon verschiedene Isomerisierungskatalysatoren enthalten. Die Isomerisierungskatalysatoren enthalten ein Metall aus den Gruppen Ia, Iia, IIIb, IVvb, Vb oder VIII des Periodensystems der Elemente oder eine Verbindung davon. Vorzugsweise ist der Isomerisierungskatalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus RuO₂, MgO und K₂CO₃.

30 Die Katalysatoren sind generell auf den üblichen, dem Fachmann bekannten Materialien geträgert. Beispiele für geeignete Materialien umfassen SiO₂, gamma-Al₂O₃, MgO oder Mischungen dieser Materialien.

35 Die erfindungsgemäße Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, z.B. indem man einen Flüssig- oder Gasstrom, gebildet aus der Mischung M1, kontinuierlich in eine Reaktionszone leitet, dort mit dem Metathesekatalysator in Kontakt bringt und aus der Reaktionszone kontinuierlich einen Stoffstrom 2 entfernt.

Der Stoffstrom 2 besteht im wesentlichen aus

45 - 1 bis 50 mol-% Ethylen (Komponente E)
- 1 bis 30 mol-% Propene (Komponenten Pr)
- 0 bis 10 mol-% Butene (Komponenten B)

- 0 bis 10 mol-% Pentene (Komponenten Pe)
- 15 bis 40 mol-% 2-Hexen (Komponenten H2)
- 0 bis 25 mol-% von 2-Hexen verschiedene Hexene (Komponenten Hx)
- 5 - 0 bis 5 mol-% weitere olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1a)
- 0 bis 25 mol-% weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1b).

10 Als Komponenten K1a kommen z.B. Octene, Nonene oder Decene in Betracht.

15 Im allgemeinen trennt man aus dem Stoffstrom 2 in getrennten Fraktionen die Komponenten E, Pr, B und Pe, eine Mischung aus den Komponenten H2 und Hx und eine Mischung aus den sonstigen Komponenten ab.

20 Die benötigten Mischungen M1 gewinnt man im allgemeinen, indem man eine Kohlenwasserstofffraktion (Mischung M2), bestehend im wesentlichen aus 2- oder 3-Hexen, sofern das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen weniger als 2:1 mol-% beträgt, einer Isomerisierung unterwirft, wobei 3-Hexen zu 2-Hexen umgesetzt wird und der Reaktionsmischung die definitionsgemäßen Mengen an Komponente E zugesetzt. Es ist gleichfalls möglich, die Isomerisierung an der 25 Mischung M1 durchzuführen.

30 Hierzu eignen sich besonders die Katalysatoren, die vorstehend bei der Variante 2 der isomerisierenden Metathesereaktionen als diejenigen aufgeführt wurden, die den Metathesekatalysatoren zugesetzt werden, um eine Isomerisierung von 3-Hexen zu 2-Hexen zu bewirken (Isomerisierungskatalysatoren).

35 Besonders günstig gewinnt man die Mischung M2, indem man eine Mischung M3, bestehend im wesentlichen aus

- 2-Buten (Komponente B2)
- 1-Buten (Komponente B1)
- ggf. Ethylen (Komponente E)
- ggf. weiteren olefinischen Kohlenwasserstoffe (Komponenten K3a)
- 40 - ggf. inerten Kohlenwasserstoffen (Komponenten K3b)

45 bei einer Temperatur von 0 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, und aus der Reaktionsmischung eine Kohlenwasserstofffraktion, bestehend im wesentlichen aus 2- oder 3-He-

xen, abtrennt. Die Umsetzung derartiger Mischungen M3 ist im einzelnen in der DE-A-10013253 beschrieben.

Bevorzugt wird als Komponente in Mischung M3 die aus dem Stoffstrom 2 gewonnene Komponenten B verwendet.

Die Komponenten E, H2 und Hx werden bevorzugt wieder zurückgeführt, d.h. dazu verwendet, Mischung M1 herzustellen.

10 Die Mischung M3 wird bevorzugt bereitgestellt, indem man

- Naphtha oder eine sonstige Kohlenwasserstoffverbindung einem Steamcracking- oder FCC -Prozess (Fluid-Catalytic-Cracking-Prozess) unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom 15 einen C4-Kohlenwasserstofffraktion abzieht
- aus der C4-Kohlenwasserstofffraktion einen im wesentlichen aus Isobuten, 1-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C4-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu 20 Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt
- aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt (s. insbesondere das sogenannte BASF-Isobutten Verfahren, welches in der EP-A 0 003 305 und EP-A 0 015 513 beschrieben ist) und auf diese Weise ein Raffinat II erhält,
- das Raffinat II durch Behandlung mit Adsorbermaterialien von Katalysatorgiften befreit und auf diese Weise Mischung M3 erhält.

Einzelheiten zu der Vorgehensweise bei diesen Schritten sind allgemein bekannt und können ebenfalls der DE-A-10013253 entnommen werden.

35 Die Mischung M3 kann insbesondere auch bereitgestellt werden indem zunächst eine C₄-Olefin-Mischung nach einer der nachfolgend beschriebenen Methoden bereitstellt und aus dieser Mischung analog zu Raffinat I weiterbehandelt.

40 Die C₄-Olefin-Gemische werden im allgemeinen aus LPG-, LNG- oder MTO-Strömen hergestellt. LPG bedeutet dabei Liquified Petroleum Gas (Flüssiggase). Derartige Flüssiggase sind beispielsweise in der DIN 51 622 definiert. Sie enthalten im allgemeinen die

45 Kohlenwasserstoffe Propan, Propen, Butan, Buten und deren Gemische, die in Ölraffinerien als Nebenprodukte bei Destillation und Cracken von Erdöl sowie in der Erdgas-Aufbereitung bei der Benzi-

nabscheidung anfallen. LNG bedeutet Liquified Natural Gas (Erdgas). Erdgas besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, die je nach ihrer Herkunft unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen und im allgemeinen in drei Gruppen eingeteilt werden. Erdgas aus reinen Erdgas-Lagerstätten besteht aus Methan und wenig Ethan. Erdgas aus Erdöl-Lagerstätten enthält zusätzlich noch größere Mengen höher molekularer Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Isobutan, Butan, Hexan, Heptan und Nebenprodukte. Erdgas aus Kondensat- und Destillat-Lagerstätten enthält nicht nur Methan und Ethan, sondern auch in erheblichem Umfang höher siedende Komponenten mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen. Für eine nähere Beschreibung von Flüssiggasen und Erdgas kann auf die entsprechenden Stichworte in Römpf, Chemielexikon, 9. Auflage verwiesen werden.

15

Das als Feedstock verwendete LPG und LNG umfaßt insbesondere sogenannte Feldbutane, wie man die C4-Fraktion der "feuchten" Anteile des Erdgases sowie der Erdölbegleitgase nennt, die durch Trocknung und Abkühlung auf etwa -30°C in flüssiger Form aus den Gasen abgetrennt werden. Durch Tieftemperatur- oder Druckdestillation gewinnt man daraus die Feldbutane, deren Zusammensetzung je nach Lagerstätte schwankt, die jedoch im allgemeinen etwa 30% iso-Butan und etwa 65% n-Butan enthalten.

25 Die C₄-Olefin-Gemische, die sich aus LPG- oder LNG-Strömen ableiten, können durch Abtrennung des C₄-Anteils und Dehydrierung sowie Feed-Reinigung in geeigneter Weise gewonnen werden. Mögliche Aufarbeitungssequenzen für LPG- oder LNG-Ströme sind die Dehydrierung, nachfolgend Abtrennung oder Partialhydrierung der 30 Diene, Alkine und Enine und nachfolgend Isolation der C₄-Olefine. Alternativ kann auf die Dehydrierung zunächst die Isolation der C₄-Olefine folgen, gefolgt von der Abtrennung oder Partialhydrierung der Diene, Alkine und Enine sowie gegebenenfalls weiterer Nebenprodukte. Es ist auch möglich, die Sequenz Isolation 35 der C₄-Olefine, Dehydrierung, Abtrennung oder Partialhydrierung durchzuführen.

Bevorzugt wird dabei so vorgegangen, dass man

40 - aus einem Butane enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom durch Dehydrierung und nachfolgende Isolierung der C₄-Olefine eine C₄-Olefin-Mischung herstellt
- aus der C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C4-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels
45

Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt

- aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens

5 durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt und auf diese Weise ein Raffinat II erhält.

Geeignete Verfahren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen sind beispielsweise in der DE-A-100 47 642 beschrieben. Die Dehydrierung kann beispielsweise in einer oder mehreren Reaktionszonen heterogen katalysiert durchgeführt werden, wobei zumindest ein Teil der benötigten Dehydrierwärme in mindestens einer Reaktionszone durch Verbrennung von Wasserstoff, des oder der Kohlenwasserstoffe und/oder von Kohlenstoff in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Gases direkt in dem Reaktionsgemisch erzeugt wird. Das Reaktionsgasgemisch, welches den oder die dehydrierbaren Kohlenwasserstoffe enthält, wird dabei mit einem Lewis-aciden Dehydrierungskatalysator in Kontakt gebracht, der keine Brönsted-Acidität aufweist. Geeignete Katalysatorsysteme sind Pt/Sn/Cs/

10 K/La auf oxidischen Trägern wie ZrO_2 , SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 ,
15 $ZrO_2/SiO_2/Al_2O_3$, Al_2O_3 , $Mg(Al)O$.

Geeignete Mischoxide des Trägers werden durch aufeinanderfolgende oder gemeinsame Fällung von löslichen Vorläufersubstanzen erhalten.

Weiterhin kann für die Dehydrierung von Alkanen auf US 4,788,371, WO 94/29021, US 5,733,518, EP-A-0 838 534, WO 96/33151 oder WO 96/33150 verwiesen werden.

30 Der LNG-Strom kann beispielsweise über ein MTO-Verfahren in das C₄-Olefin-Gemisch überführt werden. MTO steht dabei für Methanol-To-Olefin. Es ist mit dem MTG-Verfahren (Methanol-To-Gasoline) verwandt. Es handelt sich dabei um ein Verfahren zur Dehydratisierung von Methanol an geeigneten Katalysatoren, wobei ein olefinisches Kohlenwasserstoffgemisch entsteht. Je nach C₁-Feedstrom kann eine Methanolsynthese im MTO-Verfahren vorgeschaltet werden. C₁-Feedströme können damit über Methanol und das MTO-Verfahren in Olefin-Gemische überführt werden, aus denen die

35 C₄-Olefine durch geeignete Methoden abgetrennt werden können. Die Abtrennung kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Für das MTO-Verfahren kann auf Weissermel, Arpe, Industrielle organische Chemie, 4. Auflage 1994, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 36 ff. verwiesen werden.

Im allgemeinen geht man dabei so vor, dass man aus Methanol durch Dehydrierung eine C₄-Olefin-Mischung herstellt (MTO-Verfahren) und aus dieser ggf. durch Destillation, Partialhydrierung von Alkinen und Extraktivdestillation ein Raffinat 2 herstellt.

5

Das Methanol-To-Olefin-Verfahren ist zudem beispielsweise in P.J.Jackson, N.White, Technologies for the conversion of natural gas, Austr. Inst. Energy Conference 1985 beschrieben.

10 Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante wird durch Kreuzmetathese von 2-Penten mit Ethen weiteres Propen erzeugt. Hierzu stellt man zunächst eine Mischung M4 her, indem man aus einer aus dem Stoffstrom 2 abgetrennten Fraktion, im wesentlichen bestehend aus Pentenen (Komponenten Pe), Ethen zusetzt, so daß das Mischungsverhältnis der Komponenten E : Pe 5:1, bevorzugt 10:1 beträgt.

15

Die Mischung M4 enthält als Komponenten Pe hauptsächlich 1-Penten und nur als Nebenkomponente 2-Penten. Da für die Propenherstellung jedoch 2-Penten benötigt wird, erfolgt die Umsetzung der Mischung M4 unter den Bedingungen, wie sie für die isomerisierende Metathese von Mischung M1 beschrieben sind.

20 Alternativ hierzu wird entweder die Mischung M5 oder Komponente Pe zuvor einer Isomerisierung unterworfen, um eine Verhältnis 2-Penten zu 1-Penten von mindestens 2:1 zu erreichen. In diesem Fall kann bei der Metathese mit Katalysatorpackungen gearbeitet werden, die ausschließlich eine Metathese und keine gleichzeitige Isomerisierung bewirken. Auch hier gilt sinngemäß das gleiche wie

25 bei der Isomerisierung von 3- zu 2-Hexen.

30 Die Kreumetathese von Ethylen und 2-Penten kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, z.B. indem man einen Flüssig- oder Gasstrom, gebildet aus der Mischung M4, kontinuierlich in eine Reaktionszone leitet, dort mit dem Metathesekatalysator in Kontakt bringt und aus der Reaktionszone kontinuierlich einen Stoffstrom 5 entfernt.

Der Stoffstrom 5 besteht im wesentlichen aus

40

- 1 bis 50 mol-% Ethylen
- 1 bis 30 mol-% Propen
- 0 bis 10 mol-% Butene
- 0 bis 10 mol-% Pentene

45 - 0 bis 5 mol-% weitere olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K5a)

10

- 0 bis 25 mol-% weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe (Komponenten K5b).

Im allgemeinen trennt man aus dem Stoffstrom 5 in getrennten 5 Fraktionen die Komponenten E, Pr, B, Pe, K5a und K5b.

Nicht umgesetzte Komponenten E und Pe werden im allgemeinen zurückgeführt. Komponente E eignet sich zur Herstellung von Mischung M1 oder M5, Komponente Pe von Mischung M5.

10

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern:

15 Beispiel 1:

In einem 300 ml Stahlautoklaven wurden in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre 40 g Katalysator (10 % Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger) vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und im kalten 20 Zustand 40 bar Ethylen aufgepresst. Anschliessend wurden 180 ml eines Hexengemisches zugegeben, welches folgende Isomerenzusammensetzung hatte:

1-Hexen	2,6 Gew. %
25 cis-2-Hexen	15,9 Gew. %
trans-2-Hexen	51,9 Gew. %
cis u. trans-3-Hexen	27,4 Gew. %
Rest	2,2 Gew. %

30

Bei einer Temperatur von 40°C wurde nun Ethylen bis zu einem Druck von 200 bar aufgepresst und dieser Druck über eine Reaktionsdauer von 12 h konstant gehalten.

35 GC-analytisch ergeben sich folgende Umsätze:

40	Versuch	Umsatz Hexen	Ausbeute Penten	Ausbeute Propen
		[%]	[Gew. %]	[%]*
	1	74	36	26,5
	2	43	21	21,4
	3	81	69	61,2
	4	82	69	68,1

* bezogen auf eingesetztes 2-Hexen

45 Beispiel 2:

In einem 300 ml Stahlautoklaven wurden in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre 40 g Katalysator (10 % Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trä-

11

ger) vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und im kalten Zustand 40 bar Ethylen aufgepresst. Anschliessend wurden 90 ml eines Olefingemisches zugegeben, welches folgende Zusammensetzung hatte:

5

1-Penten	70,9 Gew.%
cis-2-Hexen	3,5 Gew.%
trans-2-Hexen	9,9 Gew.%
10 cis u. trans-3-Hexen	2,1 Gew.%
Rest (höhere Olefine)	13,4 Gew.%

Die Reaktionstemperatur wurde nun auf 150°C erhöht, um eine Isomerisierung des eingesetzten Olefingemisches zu bewirken. 15 Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde nun Ethylen bis zu einem Druck von 200 bar aufgepresst und dieser Druck über eine Reaktionsdauer von 12 h konstant gehalten.

20

Versuch	Umsatz 1-Penten [%]	Ausbeute Propen [%]*
5	34	46

*Bezogen auf Summe eingesetztes Penten + Hexen

25

Beispiel 3:

In einem 300 ml Stahlautoklaven wurden in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre 40 g Katalysator (10 % Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger) vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und im kalten Zustand 40 bar Ethylen aufgepresst. Anschliessend wurden 180 ml eines Hexengemisches zugegeben, welches folgende Isomerenzusammensetzung hat:

35

1-Hexen	0,1 Gew.%
cis-2-Hexen	0,2 Gew.%
trans-2-Hexen	0,1 Gew.%
cis u. trans-3-Hexen	99,6 Gew.%
40 Rest	0,4 Gew.%

Die Reaktionstemperatur wurde nun auf 150°C erhöht, um eine Isomerisierung des eingesetzten 3-Hexens zu bewirken. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird nun Ethylen bis zu einem Druck von 200 bar aufgepresst und dieser Druck über eine Reaktionsdauer von 12 h konstant gehalten.

12

GC-analytisch ergeben sich folgende Umsätze:

	Versuch	Umsatz Hexen [%]	Ausbeute Penten [Gew. %]	Ausbeute Propen [%]*
5	6	79	39	43

* bezogen auf eingesetztes 3-Hexen

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Propen aus einer Mischung M1 im wesentlichen bestehend aus,

- Ethylen (Komponente E)
- Hexenen (Komponenten H),
- ggf. von Ethylen und Hexenen verschiedenen olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1a)
- ggf. weiteren inerten Kohlenwasserstoffe (Komponenten K1b)

indem man die Mischung M1 bei einer Temperatur von 20 bis 15 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit folgenden Maßgaben bezüglich Mischung M1:

- der molare Anteil der Summe aus 2- und 3-Hexen an den Komponenten H beträgt mindestens 4 : 1 bis 99 : 1
- das molare Verhältnis Komponente E zur Summe der Komponenten H und K1a beträgt 1 : 1 bis 100 : 1
- das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen beträgt mindestens 2 : 1, sofern nicht das im Gemisch enthaltene 3-Hexen gleichzeitig einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 2-Hexen entsprechend erhöht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei den Metathesekatalysatoren um Verbindungen eines Metalls handelt, das der VI.b., VII.b. oder VIII. Nebengruppe angehört.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man einen Stoffstrom 1, gebildet aus der Mischung M1 kontinuierlich in eine Reaktionszone leitet, dort mit dem Metathesekatalysator in Kontakt bringt und aus der Reaktionszone kontinuierlich einen Stoffstrom 2 entfernt.

35 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die gleichzeitig mit der Metathese durchgeführte Isomerisierung von 3- zu 2-Hexen bewirkt, indem man entweder

40

- als Metathesekatalysator Re_2O_7 auf Al_2O_3 verwendet und die Mischung M1 mit dem Katalysator bei Temperaturen von 110 bis 350°C und Drücken von 1 bis 60 bar in Kontakt bringt, oder

14

- die Mischung M1 mit Katalysatorpackungen in Kontakt bringt, die neben den vorgenannten Metathesekatalysatoren auch hiervon verschiedene übliche Isomerisierungskatalysatoren enthalten.

5

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, wobei man aus Stoffstrom 2, bestehend aus

- 1 bis 50 mol-% Ethylen (Komponente E)
- 1 bis 30 mol-% Propen (Komponente Pr)
- 0 bis 10 mol-% Butene (Komponente B)
- 0 bis 10 mol-% Pentene (Komponente Pe)
- 15 bis 40 mol-% 2-Hexen (Komponente H2)
- 0 bis 25 mol-% von 2-Hexen verschiedene Hexene (Komponenten Hx)

10

- 0 bis 5 mol-% weitere olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K2a)
- 0 bis 25 mol-% weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe (Komponenten K2b).

15

20

in Form von getrennten Fraktionen die Komponenten E, Pr, B, Pe, eine Mischung aus den Komponenten H2 und Hx und eine Mischung aus den sonstigen Komponenten abtrennt.

- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man die Komponenten E, B, H2 und Hx in die Reaktionszone zurückführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man die Mischung M1 herstellt, indem man eine Kohlenwasserstofffraktion bestehend im wesentlichen aus 2- oder 3-Hexen, sofern das Verhältnis 2-Hexen zu 3-Hexen weniger als 2:1 beträgt, einer Isomerisierung unterwirft, wobei 3-Hexen zu 2-Hexen umgesetzt wird, so daß das o.g. Molverhältnis erreicht wird, und der Kohlenwasserstofffraktion vor oder nach der Isomerisierung eine solche Menge an Komponente E zusetzt, daß das definiptionsgemäße Molverhältnis erreicht wird.

30

35

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man die Kohlenwasserstofffraktion, bestehend im wesentlichen aus 2- oder 3-Hexen, herstellt, indem man eine Mischung M3, bestehend im wesentlichen aus

- 2-Buten (Komponente B1)
- 1-Buten (Komponente B2)
- ggf. Ethylen
- ggf. weiteren olefinischen Kohlenwasserstoffe (Komponenten K3a)

40

45

15

- ggf. inerten Kohlenwasserstoffen (Komponenten K3b)

5 bei einer Temperatur von 0 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, und aus der Reaktionsmischung eine Kohlenwasserstofffraktion, bestehend im wesentlichen aus 2-oder 3-Hexen, abtrennt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 8, wobei man die aus dem Stoffstrom 2 gewonnenen Komponenten B als Komponente in 10 Mischung M3 verwendet.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man

15 - Naphtha oder sonstige Kohlenwasserstoffverbindungen einem Steamcracking- oder FCC-Prozess unterwirft und aus dem dabei gebildeten Stoffstrom eine C4-Kohlenwasserstofffraktion abzieht

20 - aus der C4-Kohlenwasserstofffraktion einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C4-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt

25 - aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt und auf diese Weise ein Raffinat II erhält

30 - das Raffinat II durch Behandlung mit Adsorbermaterialien von Katalysatorgiften befreit und auf diese Weise Mischung M3 erhält.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man eine Mischung M3 herstellt, indem man

35 - aus einem Butane enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom durch Dehydrierung und nachfolgende Isolierung der C₄-Olefine eine C₄-Olefin-Mischung herstellt

40 - aus der C₄-Olefin-Mischung einen im wesentlichen aus Isobuten, 1,-Buten, 2-Buten und Butanen bestehenden C4-Kohlenwasserstoffstrom (Raffinat I) herstellt, indem man mittels Selektivhydrierung die Butadiene und Butine zu Butenen oder Butanen hydriert oder die Butadiene und Butine durch Extraktivdestillation entfernt

45 - aus dem Raffinat I den wesentlichen Anteil des Isobutens durch chemische, physikalisch-chemische oder physikalische Methoden abtrennt und auf diese Weise ein Raffinat II erhält.

16

12. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man aus Methanol durch Dehydrierung eine C₄-Olefin-Mischung herstellt (MTO-Verfahren) und aus dieser ggf. durch Destillation, Partialhydrierung von Alkinen und Extraktivdestillation ein Raffinat 2 herstellt.

5

13. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 12 zur Herstellung von Propen unter Verwendung der aus Stoffstrom 2 stammenden Komponente Pe, wobei man aus einer Mischung M5 im wesentlichen bestehend aus,

10

- Komponenten E und Pe
- ggf. von Komponenten E und Pe verschiedenen olefinische Kohlenwasserstoffe (Komponenten K.5a)
- ggf. weiteren inerten Kohlenwasserstoffe (Komponenten K5b)

15

indem man die Mischung M5 bei einer Temperatur von 20 bis 350°C mit einem Metathesekatalysator in Kontakt bringt, mit folgenden Maßgaben,

20

- das molare Verhältnis Komponente E zur Summe der Komponenten Pe und K5a beträgt in Mischung M5 1 : 1 bis 100 : 1
- das Verhältnis 2-Penten zu 1-Penten Mischung wird durch vorherige Isomerisierung der Mischung M5 oder der Komponenten Pe auf ein Verhältnis von mindestens 2 : 1 eingestellt, sofern nicht Mischung M5 gleichzeitig einer Isomerisierung unterworfen wird, durch die der Anteil an 2-Penten entsprechend erhöht wird.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C11/06 C07C6/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 936 206 A (BASF AG) 18 August 1999 (1999-08-18) -----	
A	EP 0 832 867 A (BASF AG) 1 April 1998 (1998-04-01) -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2002

Date of mailing of the international search report

14/08/2002

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03828

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0936206	A 18-08-1999	DE CN EP JP	19805716 A1 1228404 A 0936206 A1 11286459 A	19-08-1999 15-09-1999 18-08-1999 19-10-1999
EP 0832867	A 01-04-1998	DE DE CA CN DE EP ES JP TW US	19640026 A1 19740895 A1 2215426 A1 1182069 A ,B 59700957 D1 0832867 A1 2142649 T3 10182506 A 413671 B 2001003140 A1	02-04-1998 18-03-1999 27-03-1998 20-05-1998 10-02-2000 01-04-1998 16-04-2000 07-07-1998 01-12-2000 07-06-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

Eur/EP 02/03828

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C11/06 C07C6/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 936 206 A (BASF AG) 18. August 1999 (1999-08-18) -----	
A	EP 0 832 867 A (BASF AG) 1. April 1998 (1998-04-01) -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. August 2002

14/08/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0936206	A	18-08-1999	DE	19805716 A1	19-08-1999
			CN	1228404 A	15-09-1999
			EP	0936206 A1	18-08-1999
			JP	11286459 A	19-10-1999
EP 0832867	A	01-04-1998	DE	19640026 A1	02-04-1998
			DE	19740895 A1	18-03-1999
			CA	2215426 A1	27-03-1998
			CN	1182069 A , B	20-05-1998
			DE	59700957 D1	10-02-2000
			EP	0832867 A1	01-04-1998
			ES	2142649 T3	16-04-2000
			JP	10182506 A	07-07-1998
			TW	413671 B	01-12-2000
			US	2001003140 A1	07-06-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)